

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302352

(P2001-302352A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マーク* (参考)

C 0 4 B 35/583

C 0 4 B 35/58

1 0 5 M

35/58

1 0 5

1 0 5 U

1 0 5 Y

1 0 3 J

1 0 3 U

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-90760 (P2001-90760)

(22) 出願日 平成13年 3 月27日 (2001. 3. 27)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 1 5 8 5 0. 1

(32) 優先日 平成12年 3 月30日 (2000. 3. 30)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390008969

ワツカー-ケミー ゲゼルシャフト ミツ

ト ベシユレンクテル ハフツング

Wacker-Chemie GmbH

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス-

ザイデル-ブラッツ 4

(72) 発明者 トーマス ユングリング

ドイツ連邦共和国 ケンプテン アム デ

ンツラーパーク 22

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 セラミック材料、その製造方法及びセラミック材料からなる蒸発器

(57) 【要約】

【課題】 2成分蒸発器用の公知の材料よりも空気湿度に対して抵抗性であり、ひいてはより耐老化性である2成分蒸発器の製造のために適したセラミック材料を提供すること

【解決手段】 TiB_2 45~55質量%及びBN 40.5~54.7質量%及び、酸化カルシウム及びホウ酸カルシウム及びこれらの混合物のグループから選択される化合物の形のCaO. 1~1.5質量%を有するセラミック材料におて、前記セラミック材料が元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物O. 2~3質量%を含有することを特徴とするセラミック材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiB_2 45～55質量%及びBN 40.5～54.7質量%及び、酸化カルシウム及びホウ酸カルシウム及びこれらの混合物のグループから選択される化合物の形の CaO 1～1.5質量%を有するセラミック材料において、前記セラミック材料が元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物 O 2～3質量%を含有することを特徴とするセラミック材料。

【請求項2】 前記セラミック材料が元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物 O 2～1.5質量%を含有する、請求項1記載のセラミック材料。

【請求項3】 前記セラミック材料が元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物 O 2～0.5質量%を含有する、請求項1記載の材料。

【請求項4】 元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物が、元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の窒化物のグループからなる、請求項1から3までのいずれか1項記載の材料。

【請求項5】 元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の窒化物のグループからなる化合物がAlNである、請求項4記載の材料。

【請求項6】 前記セラミック材料が前記の成分からなる、請求項1から5までのいずれか1項記載の材料。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項記載の材料の製造方法において、2成分蒸発器用の常用の $TiB_2/BN/CaO$ 混合物中に、元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物を微細に分散した形で導入し、この均質な粉末混合物を黒鉛型中で、パンチ圧を印加しながら少なくとも1800℃の温度でホットプレスすることを特徴とする材料の製造方法。

【請求項8】 元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物を5～15 μm の平均粒度の粉末として使用する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 請求項1から6までのいずれか1項記載の材料からなることを特徴とする蒸発器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐老化性セラミック蒸発器用の材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属、特にアルミニウムでフレキシブルな基材を被覆するための慣用の方法は、いわゆる高真空—テープ蒸着 (Hochvakuum-Bandbedampfung) である。

メタライジング装置中で被覆すべき基材は冷却されたローラを介してガイドされ、その際、アルミニウム蒸気にさらされ、このアルミニウム蒸気は基材表面上に薄い金属層として沈着する。

【0003】 必要な一定の蒸気流を発生させるために、セラミック蒸発器は直接電流通路中で約1450℃に加熱される。アルミニウムワイヤが連続的に供給され、セラミック表面上で液化し、約 $10^{-4} mbar$ の真空中で蒸発する。

【0004】 メタライジング装置中で一連の蒸発器は、テープの全体の幅にわたり均質な厚さのアルミニウム層が沈着するように配置されている。蒸発器の固定保持は冷却された銅製グリッパにより行われ、その際いわゆる端面側並びに側面側の装着が可能である。

【0005】 蒸発器の幅及び長さは必要な蒸発速度 ($g Al min^{-1}$) に応じて選択される。蒸発器の通常の断面は長方形である。長方形の断面を有する蒸発器の他に一連の断面も公知である。これについての詳細は例えばUS-A-4089643又はDE19823908 (米国出願番号09/315320に相当) に記載されている。

【0006】 蒸発器の形状及びセラミック材料の電気的特性 (比抵抗 R_{spec} により特徴付けられる) から出発して、電気回路中での蒸発器のオーム抵抗 R は式 (1) により算定される。

【0007】

$$R = R_{\rho} \cdot L / A \quad L: \text{蒸発器の長さ} \\ A: \text{導電性断面積}$$

蒸発器は回路中で例えば金属抵抗として機能し、つまりその抵抗は温度上昇と共に増大する。電気特性の正確な特性決定のために、従ってさらに運転温度での抵抗 (R_{HT}) と室温での抵抗 (R_{RT}) の間の割合を知ることでもある。セラミック蒸発器にとって割合 R_{HT}/R_{RT} は2.3～6.0である。

【0008】 蒸発器の組成において主成分の種類に応じて2成分蒸発器 (主に導電相として TiB_2 及び絶縁体としてBNからなる) と3成分蒸発器 (主に導電相として TiB_2 及び絶縁体としてBNとAlNとの混合物からなる) とに区別される。3成分蒸発器においてAlNは経済的理由からBNの一部を置き換える、それというのもAlNは著しく廉価であるためである。従って、原則として3成分蒸発器はAlN 15～20%を含有する。このような組成物は特に特許明細書 (例えばUS-A-3915900、第1欄10行～11行、もしくはUS-A-4089643、第2欄、5行) に記載されている。

【0009】 2成分蒸発器材料は、原則として CaO 0.1～5質量%を含有する3成分蒸発器材料よりも高温曲げ抵抗が低い。

【0010】 2成分蒸発器は仕上がった後に、原則とし

て輸送の間又は貯蔵から使用までの間に湿度吸収から保護するためにメタライジングシートからなる袋にパッケージングされる。つまり2成分蒸発器材料は湿度の吸収により特性上で悪い影響があることが明らかである。このメタライジング装置中で直接電流通路中(im direkte Stromdurchfluss)で生じる悪影響は蒸発器の加熱の間に抵抗が著しく上昇することにより認識できる。これは実際には損傷された材料からなる蒸発器はメタライジング装置中では加熱できないことを意味し、それというのも機能する出力供給(10~15ボルト 二次側)のためには高オームすぎるためである。

【0011】この欠点にもかかわらず2成分蒸発器は頻繁に使用される、それというのも高温で運転することができ、3成分蒸発器よりも約+50%までの高い蒸発速度を達成できるためである。さらに、2成分蒸発器は3成分蒸発器よりも長い寿命を示す。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、2成分蒸発器用の公知の材料よりも空気湿度に対して抵抗性であり、ひいてはより耐老化性である2成分蒸発器の製造のために適したセラミック材料を提供することであった。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題は、TiB₂ 45~55質量%及びBN 40.5~54.7質量%及び、酸化カルシウム、炭酸カルシウム及びこれらの混合物のグループから選択される化合物の形のCaO 1~1.5質量%を含有するセラミック材料において、前記材料が元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物0.2~3質量%を含有することを特徴とするセラミック材料により解決される。

【0014】セラミック材料は元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物0.2~1.5質量%を含有するのが有利である。

【0015】セラミック材料は元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物0.2~0.5質量%を含有するのが特に有利である。

【0016】元素Al、Si、Zr、Ti及びその混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物が、元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の窒化物のグループから選択される化合物であるのが有利である。

【0017】元素Al、Si、Zr、Ti及びその混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物がAlNであるのが特に有利である。

【0018】本発明による材料が前記の成分からなるのが特に有利である。

【0019】本発明による蒸発器材料は、使用に適した特性(液体アルミニウムでの濡れ性、運転温度での蒸発速度、寿命)に関して従来の2成分蒸発器材料とは異ならないが、材料特性の時間に依存する変化を示さない。特に比抵抗は2成分蒸発器材料にとって公知のように変化しない。

【0020】本発明による材料は通常の2成分蒸発器材料にとって公知のように製造される。この製造は、例えば黒鉛型中で、パンチ圧の印加下で均質な粉末混合物のホットプレスにより行われ、その際、十分な密度の固体成形体を得るためには少なくとも1800℃の温度が必要である(US 4528120、第1欄、36~47行)。

【0021】通常のTiB₂/BN/CaO混合物中へ、元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択される化合物は微細に分散した形で導入される。この導入は最初に挙げた成分の混合の間に既に行うのが有利である。

【0022】TiB₂及びBNは有利に微細な粉末の形で、先行技術(例えばUS 4528120、第5欄、例1の上の表)において公知のように使用するのが有利である。

【0023】元素Al、Si、Zr、Ti及びこれらの混合物の酸化物、炭化物及び窒化物のグループから選択されるこの化合物は、5~15μm、有利に8~12μmの平均粒度の粉末として使用するのが有利である。

【0024】このような粉末は例えばSiC Grade UF-10, TiC High Vacuum 250, ZrC Grade A, AlN Grade A及びGrade B, Si₃N₄ Grade B7の商品名でH.C. Starck社(Goslar)から市販されている。これらの粉末は自体公知の方法で市販の粉末から製造することもできる。例えば特に有利に使用されるAlNはアルミニウム粉末の窒化及び引き続き例えばボールミル中での粉碎により製造できる。

【0025】本発明による材料は特にフレキシブルな基材を金属で被覆するために使用される蒸発器の製造のために適している。本発明による材料のブロックから蒸発器を製造することは先行技術から公知のように行われる。これは例えば所望の形に削り出すことにより行うことができる。

【0026】従って、本発明は本発明によるセラミック材料からなることを特徴とする蒸発器にも関する。

【0027】次の実施例は本発明をさらに説明するために用いる。

【0028】

【実施例】例1

本発明による蒸発器(EV)及び先行技術による比較2成分蒸発器(2K-VV)の製造及び耐老化性の比較次の組成の均質な粉末混合物を製造した:

2K-VV: TiB₂ 48%、BN 51%、CaO 1%
 EV: TiB₂ 48%、BN 49.5%、CaO 1%、AlN 1.5%
 %

この均質な粉末混合物はそれぞれ軸方向での両面からのホットプレスにより黒鉛型中で $>1800^{\circ}\text{C}$ の温度及び $>25\text{MPa}$ の圧力で緻密化し、理論密度の $>95\%$ の密度を有する焼結体にした。ホットプレスされた焼結体から帯鋸を用いてそれぞれ2個の蒸発器を製造した。

【0029】これらの蒸発器は長方形であり、試験のために通常の $10\times20\times120\text{mm}$ の蒸発器寸法を有していた。

【0030】本発明による蒸発器及び慣用の蒸発器それぞれ1つを、4kWの値まで出力を直線的に上昇させることにより加熱した。この出力は、選択された蒸発器寸法及び材料組成において蒸発器のために典型的な運転温度を達成するために必要である。

【0031】他の2つの蒸発器はまず12時間100%の空気湿度でデシケータ中で貯蔵し、その後でこれらを前記のように加熱した。

【0032】この結果を図1及び2に示した。4kWの値まで出力(図1及び2の曲線3)を直線的に上昇させた場合の時間に依存する抵抗変化を示した。

【0033】図1は常用の蒸発器(VV)の場合の結果を示す。曲線1は直接加熱した蒸発器についての抵抗変化の測定曲線を示す。損傷のない材料の対する典型的な抵抗の上昇を示す。選択された4kWの出力(曲線3)に対して生じた高温抵抗は約 $2800\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)であった。

【0034】曲線2は、前記のような 20°C で100%

の空気湿度でデシケータ中で12時間の貯蔵の後の材料についての抵抗変化の測定曲線を示す。出力上昇の推移において抵抗は著しく上昇し、 $>10000\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ の値に達することが明らかに確認できる。このような蒸発器は従来のテープ蒸着装置中で機能せず、交換しなければならなかった。

【0035】図2は本発明による蒸発器(EV)を用いた結果を示す。

【0036】曲線1は直接加熱された蒸発器用の抵抗変化の測定曲線を示す。損傷していない材料に対する典型的な抵抗上昇が見られる。4kWの選択された出力(曲線3)に対して生じた高温抵抗は約 $4200\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)であった。

【0037】曲線2は、前記のような 20°C で100%の空気湿度でデシケータ中で12時間の貯蔵の後の材料についての抵抗変化の測定曲線を示す。貯蔵後でも図1と同様に損傷がないことが明らかに確認できる。

【0038】他の試験(結果は示していない)は、貯蔵時間を数日間延長しても損傷が起こらないことが示された。記載の効果は0.3~0.5%のわずかな添加物含有量で達成された。

【0039】 $\leq 0.5\%$ AlNを有する蒸発材料の例。蒸発器EV2~EV6は図1と同様に製造した。

【0040】

【表1】

焼結体	AlN 含有量 [質量%]	TiB ₂ 含有量 [質量%]	BN 含有量 [質量%]	CaO 含有量 [質量%]	貯蔵前の 高温抵抗 [m Ω]	貯蔵後の 高温抵抗 [m Ω]
EV 2	0.4	47.7	50.9	1.0	2725	2730
EV 3	0.3	48.7	50.0	1.0	2470	2480
EV 4	0.4	47.2	51.4	1.0	2830	2840
EV 5	0.5	46.4	52.1	1.0	3380	3390
EV 6	0.3	48.5	50.2	1.0	2290	2300

【0041】例2

公知の蒸発器と比較した本発明による蒸発器の蒸発速度及び寿命

本発明の蒸発器(EV1)並びに同じ寸法の市販の3成分蒸発器(3K-VV)(ESK-Trimet(R), ESK, Kemptenの商品名で市販)及び例1による2成分蒸発器(2

K-VV)を試験メタライジング装置中で通常の条件($P<10^{-3}\text{mbar}$; 端面懸張)下で表1に記載された出力で運転した。測定された蒸発速度並びに寿命を次の表に示した。

【0042】

【表2】

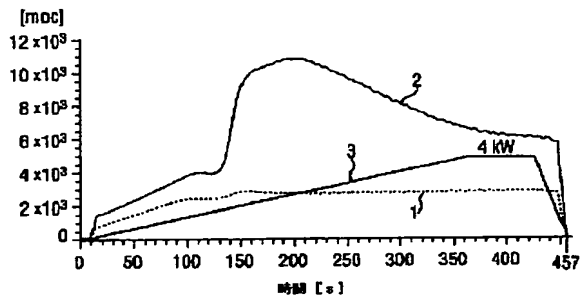
	出力 [KW]	蒸発速度 [g/min cm^2]	寿命 [h]
EV	4	0,35	10
2K-VV	4	0,35	10
3K-VV	3,2	0,25	9 ← 経済的運転
	4	0,35	6
	2,4	0,2	10

【図面の簡単な説明】

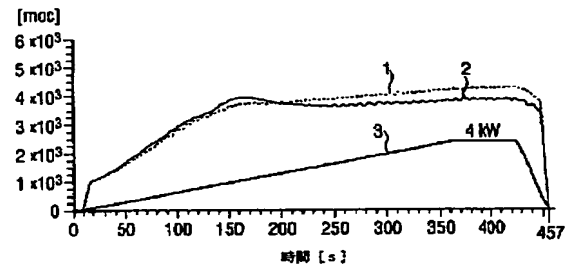
【図1】 先行技術の蒸発器（VV）の場合の結果を示す。

【図2】 本発明による蒸発器（EV）を用いた結果を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I
C 0 4 B 35/58

7-7コード (参考)

1 0 3 Y